

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01J 1/14

H01J 61/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00104075.8

[43]公开日 2000年9月27日

[11]公开号 CN 1267898A

[22]申请日 2000.3.17 [21]申请号 00104075.8

[30]优先权

[32]1999.3.19 [33]JP [31]076942/1999

[32]1999.12.6 [33]JP [31]346965/1999

[71]申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 浜田宗光 武石明 高桥诚

松冈大 淀川正忠 原田拓

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 杜日新

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图页数 15 页

[54]发明名称 电极

[57]摘要

放电灯用的电子发射电极,使用包含选自 Ba、Sr 和 Ca 的第一金属元素和选自 Ta、Zr、Nb、Ti 和 Hf 的第二金属成分还包含钙钛矿氧化物的电子发射材料。电子发射材料在放电过程中的蒸发被抑制并有高的防离子溅射能力。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

# 权 利 要 求 书

1. 一种电极, 它包含电子发射材料, 该电子发射材料含选自 Ba、Sr、Ca 及其混合物的第一成分和选自 Ta、Zr、Nb、Ti、Hf 及其混合物的第二成分, 作为金属元素成分, 还包含钙钛矿氮氧化物。

2. 按权利要求 1 的电极, 其中, 电子发射材料含作为钙钛矿氮氧化物的  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体, 其中  $M^I$  表示第一成分,  $M^{II}$  表示第二成分。

3. 按权利要求 1 或 2 的电极, 其中电子发射材料符合以下关系式:

$$0.8 \leq X/Y \leq 1.5$$

式中 X 和 Y 分别是第一成分和第二成分与第一和第二成分总量的克分子比。

4. 按权利要求 1 至 3 中任一项的电极, 其中, 电子发射材料中第二成分的一部分是以碳化物或氮化物或两者均有的形式存在。

5. 按权利要求 1 至 4 中任一项的电极, 其中, 电子发射材料还包括选自 Mg、Sc、Y、La、V、Cr、Mo、W、Fe、Ni 和 Al 中至少一种金属的添加金属元素成分。

6. 按权利要求 5 的电极, 其中, 电子发射材料含的元素 M 的量按氧化物计算是大于 0 质量%至 10 质量%。

7. 按权利要求 1 至 6 中任一项的电极, 其中, 电子发射材料还包含选自  $M^I_4 M^{II}_2 O_9$ ,  $M^I M^{II}_2 O_6$ ,  $M^I M^{II} O_3$ ,  $M^I_5 M^{II}_4 O_{15}$ ,  $M^I_7 M^{II}_6 O_{22}$  和  $M^I_6 M^{II} M^{II}_4 O_{18}$  型晶体中的至少一种氧化物。其中,  $M^I$  表示第一成分,  $M^{II}$  表示第二成分。

8. 按权利要求 1 至 7 中任一项的电极, 其中, 电子发射材料在室温下的电阻率是  $10^{-6}$  至  $10^3 \Omega m$ 。

9. 按权利要求 1 至 8 中任一项的电极, 它用作放电灯, 电子枪, 气体放电板、场发射显示, 荧光显示管或电子显微镜中的电极。

10. 按权利要求 1 至 9 中任一项的电极, 其中, 电子发射材料中第二成分含高达 98 原子%的钽(Ta)。

11. 按权利要求 1 至 10 中任一项的电极, 其中, 制备电子发射材料



的方法包括把含金属元素成分的原材料混合物放在紧靠碳的位置，按垂直于氮气流方向的横截面内每单位面积的流速为 0.0001 至 5 m/s 的氮气流引入靠近混合物的空间内，在此条件下烧制混合物。

## 说 明 书

## 电 极

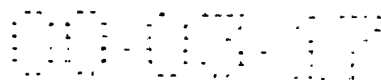
本发明涉及有电子发射功能并适用于放电灯、阴极射线管、等离子显示和荧光显示管的电极。

当前社会越来越关注节约能量和节约资源。已积极努力节约使普通照明和显示的光源工作的能量。例如，加速进行以高能量效率和更长寿命为特征的小型自镇流荧光灯代替白炽灯的工作，以及，以更低能耗为特征的液晶显示代替阳极射线管。而且，电子荧光灯不仅用作小型自镇流荧光灯，而且还用作液晶显示的背面光源，因此，对荧光灯的需求越来越大。同理，有高能量效率的节能电极能满足阴极射线管、等离子显示板、和荧光显示管的要求。

现有的荧光灯中，通常用以氧化钡( $\text{BaO}$ )为基的氧化物电极。这种电极已由例如 JP-A59-75553 公开。以  $\text{BaO}$  为基的氧化物电极有优良的电子发射功能，但其电阻率高。如果为了增大电子发射而使更大的电流流过，则会使电极加热到高温，这会导致更高的蒸发蒸气压，出现更多的蒸发，因而使寿命缩短。由于以  $\text{BaO}$  为基的氧化物电极的制备是给涂有碳酸钡的钨丝线圈通电流而使碳酸盐转化成氧化物，因此，制备以  $\text{BaO}$  为基的氧化物电极需要脱羧。但是，该工艺会使脱羧达到不足的程度。当制成的电极用在有细长管的荧光灯中时，二氧化碳气体留在灯管中，会出现放电的稳定的亮度保持率急剧下降等问题。

USP2,686,274 公开了一种把例如  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  的陶瓷材料还原成半导体制成的棒形电极。但是，这种陶瓷半导体电极会出现低耐热冲击性，汞或稀有气体离子溅射容易造成损坏，和低电流密度适用性等问题。

根据人们脑子中的这些现有的荧光灯电极，发明人提出了一种有装在一头开口而另一头封闭的圆柱形器内的陶瓷半导体结构的电极，并对该电极做了许多改进，并制成了用该电极的放电灯。参见 JP.B6.103627，日本专利 No.2628312，2773174，和 2754647，JP.A.4-43546，JP.A.6-



267404, J.P.A.9-129177,, J.P.A 10-12189, J.P.A 6-302298, J.P.A. 7-142031, J.P.A 7-262963 和 J.P.A 10-3839. 这些电极的优点是提高了抗溅射能力。抑制蒸发, 抑制变质, 延长寿命。但是, 希望进一步改善抗溅射能力和减小蒸发。

除荧光灯和其它放电灯用的电极之外, 利用放电作为热或冷阴极作用的各种电极, 例如, 用于阴极射线管, 电子显微镜、等离子显示, 和场发射显示中的各种电极, 其蒸发和由离子溅射造成的变质是极其严重的问题, 要求延长这些电极的寿命。

本发明的目的是提供一种新的经改进的电极, 它包括在放电过程中能抑制蒸发并有高抗溅射能力的电子发射材料。

按本发明, 所提供的电极包括电子发射材料, 所述电子发射材料包含选自钡、锶、钙及其混合物的第一成分和选自钽、铪、铌、钛、锆及其混合物的第二成分, 作为金属之素成分, 而且, 还包含钙钛矿氮氧化物 (oxynitride perovskite)。

电子发射材料最好含  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体作为钙钛矿氮氧化物, 其中,  $M^I$  是第一成分,  $M^{II}$  是第二成分, 电子发射材料还最好满足以下关系式:

$$0.8 \leq X/Y \leq 1.5$$

式中, X 和 Y 分别是第一成分和第二成分与第一和第二成分总量的克分子比。电子发射材料中, 第二成分可以按碳化物或氮化物或这两种化合物的形式部分存在。电子发射材料最好还含选自 Mg、Sc、Y、La、V、Cr、Mo、W、Fe、Ni 和 Al 的至少一种元素 M 作为添加剂金属元素成分, 按氧化物计算的含量在大于 0 质量%至 10 质量%更好。电子发射材料可以还含选自  $M^I_4 M^{II}_2 O_9$ ,  $M^I M^{II}_2 O_6$ ,  $M^I M^{II} O_3$ ,  $M^I_5 M^{II}_4 O_{15}$ ,  $M^I_7 M^{II}_6 O_{22}$  和  $M^I_6 M^{II} M^{II}_4 O_{18}$  型晶体的至少一种氧化物, 其中,  $M^I$  和  $M^{II}$  是如上所述的第一和第二成分。电子发射材料在室温的电阻率最好是  $10^{-6}$  至  $10^3 \Omega m$ 。

电极通常用作放电灯、电子枪、气体放电板、场发射显示器, 荧光显示管或电子显微镜中的电极。

图 1 是按本发明的粉状或烧结体形的电子发射材料的制造方法的工艺流程图;

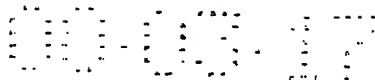


图 2 是按本发明的烧结体电子发射材料的另一制造方法的工艺流程图;

图 3 是按本发明的粉状或短结体形电子发射材料的又一制造方法的工艺流程图;

图 4 是按本发明的电子发射材料膜的制造方法的工艺流程图;

图 5 是按本发明的电子发射材料膜的另一制造方法的工艺流程图;

图 6 是按本发明的电子发射材料膜的又一制造方法的工艺流程图;

图 7 是按本发明的电子发射材料膜的又一制造方法的工艺流程图;

图 8 至 17 展示出不同范例的放电灯热阴极;

图 18 展示出一个范例的放电灯冷阴极;

图 19 和 20 展示出不同范例的电子管电极;

图 21 展示出热阴极型电子枪的结构的一个范例。

图 22 展示出气体放电板的结构的一个范例;

图 23 是按本发明的电子发射材料的 X 射线衍射图(例 1 中的 4 号样品);

图 24 是按本发明的另一电子发射材料的 X 射线衍射图(例 5);

本发明的电极中用的电子发射材料含氮氧化物。该氮氧化物有低的蒸气压,同时,有低的电阻率。与现有的以  $\text{BaO}$  为基的电子发射材料比,按本发明的材料允许有更大的电子发射电流通过。电子发射材料的蒸发给电极造成的损坏减小。与本发明的同一代理人代理的 JP-A-9-129177 所公开的  $\text{Ba-Zr-Ta}$  成分的氧化物电极相比,本发明电极的损坏减小。而且,当本发明电极用作热阴极电极或热离子激活电极时,它会产生比现有电极更高的亮度,而且大大延长了寿命。

氮氧化物因离子溅射造成的消耗减少。因此,即使由于阴极电压降增大冷阴极激活而造成严重的离子溅射时,电极的消耗也减少,因此,电极有长寿命。

Journal of Materials Science, 29, 1994, pp4686-4693 描述了有钙钛矿结构的氮氧化物。氮氧化物在  $1000^\circ\text{C}$  在氮气气流中烧结制成。本文中认为氮氧化物只作为介质材料。因为,氮氧化物即使在还原气氛中也是

稳定的，它适用于有碱金属内电极的多层陶瓷电容器。

Marchand 等人的美国专利 4964016 或 JP - A - 63 - 252920 也公开了一种由  $AB(O,N)_3$  表示的导电钙钛矿。该式中，A 是选自元素周期表中 IA 和 IIA 族金属，钇和镧系元素的金属，B 是选自元素周期表中 IVA 至 IB 族的过渡金属中的金属。按该专利，在 700 至 900℃ 的温度在氨气气流中烧金属 A 和 B 的氧化物的混合物制成导电钙钛矿。这里，建议把导电钙钛矿用作陶瓷电容器中的电极。但没有地方公开或指出导电钙钛矿用作电子发射材料。Marchand 的文章中描述的导电钙钛矿的成分涵盖了本发明中用的电子发射材料中的氮氧化物的成分。但是，Marchand 没有公开其成分包括在本发明范围内的任何具体的钙钛矿氮氧化物。如果其成分包括在本发明范围内的材料在氨气气流中在 Marchand 所述的条件下烧制，所制成的材料的电阻率太高，不能获得作为电子发射材料所要求的性能。

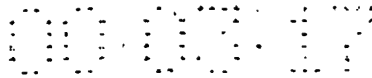
总之，尽管具有钙钛矿结构的氮氧化物本身是已知的，但用氮氧化物作电子发射材料是我们发现的。现有技术中根本不知道氮氧化物用作电极能获得上述优点。因此，按本发明的含氮氧化物的电子发射材料作为电子发射材料是未知的。

现在更详细地描述本发明电极中用的电子发射材料。

#### 电子发射材料

电子发射材料含选自钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)及其混合物的第一成分，和选自钽(Ta)，锆(Zr)，铌(Nb)，钛(Ti)、铪(Hf)及其混合物的第二成分，作为金属元素成分。第一成分是具有低功函数的电子发射成分。第二成分必须降低电阻率和提高电子发射材料的熔点。作为第一成分，钡是优选的，钡的含量优选范围是 50 至 100 原子%，的第一成分，在 70 至 100 原子%范围更好。作为第二成分，钽和/或锆，特别是钽是优选的。钽的含量优选范围是 50 至 100 原子%的第二成分，在 70 至 100 原子%范围更好。

钽含量限定在第二成分的 98 原子%以下时，特别是限定在 95 原子%以下时，第一成分(特别是 Ba)的蒸发温度变得更高，这有助于进一步



延长放电灯的使用寿命。

这里用的电子发射材料中含具有钙钛矿结构的氮氧化物，即，钙钛矿氮氧化物。氮氧化物至少含  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体，其中  $M^I$  是第一成分， $M^{II}$  是第二成分。晶体中，氧与氮之比不限于 2:1。由于有氧和氮缺陷存在，因而实际的氮氧化物是用  $M^I M^{II} O_{2+\delta} N_{1-\delta}$  来表示，式中的  $\delta$  和  $\delta'$  是 -0.5 至 0.95 范围内的数字，最好是在 0 至 0.7 范围内。只要  $\delta$  和  $\delta'$  在该范围内，就能有效地抑制电子发射材料蒸发和由溅射造成的消耗。要注意， $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体也能用  $M^I M^{II} (O_2 N_3)$  型晶体表示。

除钙钛矿氮氧化物之外，这里用的电子发射材料中还会含氧化物。氧化物是下列氧化物中的至少一种，这些氧化物包括： $M^I_4 M^{II}_2 O_9$  型晶体， $M^I M^{II}_2 O_6$  型晶体， $M^I M^{II} O_3$  型晶体， $M^I_5 M^{II}_4 O_{15}$  型晶体， $M^I_7 M^{II}_6 O_{22}$  型晶体和  $M^I_6 M^{II} M^{II}_4 O_{18}$  型晶体。

注意， $Ba_6 Zr Ta_4 O_{18}$  是  $M^I_6 M^{II} M^{II}_4 O_{18}$  型晶体的范例。

除氮氧化物之外，这里用的电子发射材料中还可以含碳化物和/或氮化物，特别是  $M^{II}$  的碳化物，如 TaC。碳化物和氮化物的引入是因电子发射材料制备过程中部分第二成分转变成碳化物和氮化物而造成的。由于碳化物和氮化物具有高熔点和高导电率，因此包含这些物质不会损坏电子发射特性和抗溅射能力。要知道，第二成分元素，钽同样能形成碳化物，锆同样能形成氮化物。

能用 x-射线衍射仪确定电子发射材料中有晶体存在。图 23 展示出这里用的典型电子发射材料的 x 射线衍射图。图 23 所示图是去掉 TaC 的主要由单相  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体构成的电子发射材料的 x 射线衍射图。这里用的电子发射材料最好含  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体为主要成分，主要由  $M^I M^{II} O_2 N$  型的晶体构成更好。但是，如上所述，以允许含碳化物和/或氮化物。以所含的  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体作主要成分的意思是指，当 x-射线衍射图中的不同晶体的最大峰值强度差不多时，除  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体之外的其它晶体的最大峰值强度应是  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体的最大峰值强度的 50% 以下，是 30% 以下更好。注意，同时形成两种以上的氧化物时，如同时形成  $BaZrO_3$  和  $Ba_5 Ta_4 O_{15}$  时，它们的最大峰值位置基本上是重叠的，



用第二最大峰值强度与  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体的最大峰值强度对比。

电子发射材料满足以下关系式：

$$0.8 \leq X/Y \leq 1.5$$

最好满足  $0.9 \leq X/Y \leq 1.2$  的关系式。式中，X 和 Y 分别是第一和第二分量与第一和第二成分总量的克分子比。若 X/Y 太小，第一成分因放电而过早地消耗掉，使电子发射材料的抗溅射能力减小。若 X/Y 太大，电子发射材料在放电中蒸发并因溅射而耗散。任何情况下，用于放电灯的电子发射材料会使管壁发黑，导致亮度降低。

电子发射材料还可含除第一和第二成分以外的添加剂金属元素。这种添加剂金属元素成分是选自 Mg、Sc、Y、La、V、Cr、Mo、W、Fe、Ni 和 Al 的至少一种金属。为改善烧结能力可任意添加元素 M。电子发射材料中元素 M 的含量按氧化物计算应高达 10 质量%，高达 5 质量% 更好。元素 M 含量太高的电子发射材料的熔点低，因此，高温使用中蒸气压更高，引起寿命缩短。为了由添加元素 M 得到明显的效果，元素 M 的含量至少是 0.5 质量%。按氧化物计算含量是指元素含量按其氧化物的化学计量计算、具体的氧化物是  $MgO$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $NiO$  和  $Al_2O_3$ 。

元素 M 的存在方式是部分取代氮氧化物中的  $M^I$  或  $M^{II}$  或者以氧化物、氮化物或碳化物与氮氧化物混合而不取代。注意，用 X 射线衍射仪中的峰值漂移或峰值强度比的变化来确定氧氮晶体中的  $M^I$  或  $M^{II}$  部分被其它金属元素取代。

这里用的电子发射材料在室温的电阻率通常是  $10^{-6}$  至  $10^3 \Omega m$ ，不是介电材料。工作温度下，对热阴极而言是 900 至 1400℃，对冷阴极而言是 700 至 1000℃，电子发射材料有优良的电子发射性能。甚至当电子发射材料因大量的放电电流流过而加热到高温时，由于它的蒸气压小，因此它的消耗可减至最小。

#### 电子发射材料的制备

可用已知的氮氧化物的制备方法制备这里用的电子发射材料。更具体地说，如上面引用的 Journal of Materials Science 29.1994.pp4686 -

4693 中的文章所描述的, 混合诸如氧化物和碳酸盐的原料成分, 并将混合物在氨气气流中烧制而制备氮化合物。可以认为, 由于材料是在以上参考文件中所述条件下烧制的, 如上所述, 它的电阻率太大。氨气气流中烧制时的烧制温度应至少在 1100℃, 至少在 1200℃更好。为防止烧制中材料熔化, 烧制温度应高达 2000℃, 高达 1700℃更好。

但是, 在氨气气流中烧制时, 由于废气中含有碱性很强的氨气, 因此必须对制造设备采取防腐蚀措施。在设备的排气件处要设置硫酸收集器, 使氨不会释放到大气中去。因此, 该方法不适合大量生产, 而且, 需要较高的设备费用。

之后, 寻找不用氨气气流的制造钙钛矿氮氧化物的方法, 我们找到了在含氨气氛中烧制放置在紧靠碳的位置上的原材料粉混合物能制成钙钛矿氮氧化物的方法。该方法用稳定而又容易掌握的氨气, 克服了用氨气气流的方法中出现的问题。该方法是制造钙钛矿氮氧化物的新方法, 而且是我们首先提出的。该方法中要烧制的材料可以是原材料粉本身, 也可以是含原材料粉的涂膜, 或者是含原材料粉的熔化件。原材料粉是氧化物和/或起始材料, 它在烧制时能形成氧化物, 或为形成复合氧化物而烧制起始材料而得到的中间产品。

工艺操作中, 把要烧结的材料放置到紧靠碳处的方式没有严格规定。例如, 用至少一部分是用碳制成的烧制炉, 或材料在有碳块的炉子内烧制, 材料以颗粒形式或粉状装在炉内, 或者烧制材料和碳以颗粒形状或粉状混合而成的混合物, 或者, 在材料烧制之前放入至少一部分用碳制成的容器中。也可以组合使用这些方式中的两种以上的方式。这些方式中, 颗粒状或粉状材料和碳的混合物的烧制方式是优选的, 因为, 它容易使材料中的原材料粉与碳基本均匀接触并使材料暴露在氨气流中。但是, 要烧较薄的涂膜时, 碳粉不需要分散在涂膜中。这是因为, 若涂膜薄, 可以由烧制炉或容器把碳充分供给涂膜中的原材料粉, 因为, 如颗粒碳粉分散在薄涂膜中, 碳粉会影响涂膜的密度和均匀性。

至少部分碳构成的烧制炉的范例是至少部分碳制成的热绝缘体衬里的炉子, 和其中只有碳制成的加热器或加热器和热绝缘体均用碳制成的

电炉。至少部分用碳制成的容器的范例是至少一端开口以不妨碍氮与材料接触的容器。

也可用碳化合物代替碳元素。例如，含有机化合物形式的粘接剂的熔化件或涂膜。若烧制有效，使粘接剂不完全排除，则能由粘接剂供给碳，有助于氮氧化物形成。在烧制之前，把有机化合物引入原材料粉、或把有机化合物引入炉内，也能促进氮氧化物形成。但是，用碳元素更好，因为可以稳定形式制成氮氧化物，并能消除残留的有机化合物引起电子发射材料特性变坏的危险。

现已详细说明了用粉，烧结体和膜形式制造电子发射材料的方法。

#### 烧结体(粉)的制造方法 1

这里用粉或烧结体形式制造电子发射材料的方法中，在上述条件下能制成电子发射材料，其余的工艺步骤没有严格规定。例如，可分别用图 1、2 和 3 所示的工艺流程制造。首先说明图 1 所示工艺步骤。

#### 称重步骤

称重步骤是按最后的成分称重起始材料。用作起始材料的化合物可以是氧化物和/或烧制后将要转变成氧化物的化合物，例如，碳酸盐或草酸盐。通常，用  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  用作含第一成分的化合物， $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  用作含第二成分的化合物。M 元素的起始材料用  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制成。

#### 混合步骤

混合步骤是把称出重量的起始材料混合成原材料粉，混合工作的方法可用球磨，摩擦研磨，或共沉淀法。混合之后，用加热干燥法或冻干法使粉干燥。

混合步骤中，如果必要，碳加到起始材料。碳可以与起始材料混合物同时湿式混合。随着起始材料的混合并干燥混合物而交替地加入碳。由于碳的比重较小，而且不同于分散在分散介质中，如果需要，在湿式混合时要加入分散剂。分散介质可以是水系也可以是有机系分散介质，从环境污染方面考虑，最好用水系分散介质。

碳的添加量可高达起始材料量的 50 质量%，高达起始材料量的 20 质量%更好。碳添加量太大会形成大量的碳化物和氮化物，这对电子发射无益。添加过量的碳带来的其它缺陷是，烧制后有更多的碳留下，在电子发射材料使用中这些残留的碳会蒸发或气化。另一方面，如果碳添加量太少，那么，用含碳材料制成的容器或炉子就不能用，因为，它很难形成氮氧化物。为此，碳的添加量应至少为起始材料量的 1 质量%至少为 2 质量%更好。对碳的类型无严格规定。包括石墨和无定型碳的任何类型的碳均可用。混合物中，碳的平均颗粒大小应高达 1mm，高达 500  $\mu\text{M}$  更好。太大的碳颗粒在混合物中难以均匀分散，使反应减小，因此，在烧制后同样会留下。碳粉的平均颗粒较小结果会更好。但是，平均颗粒太小难以控制和分散，因此碳粉的平均颗粒尺寸至少为 0.01  $\mu\text{M}$ 。为使碳粉的分散性改善，可采用分散剂。

#### 氮氧化物形成步骤

氮氧化物形成步骤是在含氮气氛中烧制原料粉，最好在氮气气流中烧制，以形成含钙钛矿氮氧化物的电子发射材料。该步骤中，如上所述，用至少有部分碳的材料构成的炉子或容器，和/或，如果需要可在炉内放碳。烧制温度在 800 至 2000 $^{\circ}\text{C}$ ，在 1100 $^{\circ}\text{C}$  至 1700 $^{\circ}\text{C}$  更好。烧制温度太低会延缓氮氧化物形成。烧制温度太高会形成更多的碳化物和氮化物。任何情况下，电子发射材料的性能均不能令人满意。烧制温度太高还会引起材料熔化。烧制时间或保温时间通常为半小时至 5 小时。为便于控制处理、可用粉形或粉的压块形进行烧制。经过烧制形成有钙钛矿结构的氮氧化物。除氮氧化物之外，随碳化物形成会同时形成第二成分的碳化物和/或氮化物。

由于在含氮气氛中的烧制过程中与原材料粉混在一起的碳粉经反应而被消耗掉了，只要适当控制已混合的碳粉量就不会有大量的碳留在烧制体内。之后，在烧制后不需从电子发射材料中除去碳粉。在使用较大量的大颗粒碳粉处有时必须除碳。

含氮气氛最好是 100% 的氮，但是也可以含惰性气体，如氩，还原气体，如  $\text{CO}$  或  $\text{H}_2$ ，或含碳气体，如苯或一氧化碳。建议气氛中的含氮量

至少为 50%。通常含碳气体比氮难控制，而且更难以稳定形式形成钙钛矿氮氧化物。

在氮气气流中烧制时，每单位面积的氮气流速接近待烧制的材料的流速，烧制空间内在垂直于氮气流方向的横截面内接近待烧制材料流速的每单位面积的氮气流速至少是  $0.0001\text{m/s}$ ，具体地说，至少是  $0.001\text{m/s}$ 。按该流速给待烧制材料供给氮气，使材料内迅速而均匀地形成氮氧化物。只要待烧制材料不会散射，就可以把氮气流速规定在适当的范围内。对流速的上限没有严格限定，尽管大多数情况下流速不必超过  $5\text{m/s}$ 。

由于氮氧化物在含氧气氛中受热会分解，因此，烧制气氛应保持在低氧分压下。由于氮氧化物的分解率随加热温度变化，因此，应按烧制温度适当控制氧分压。氧分后可达  $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$  (0.05 大气压)，达  $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$  (0.01 大气压) 更好，达  $0.1 \times 10^3 \text{Pa}$  (0.001 大气压) 最好。对氧分压的下限无严格限制。并且，氧分压可以为 0。用常规烧制炉时，烧制气氛通常的氧分压为  $0.1\text{Pa}$ 。

### 粉碎步骤

粉碎步骤是粉碎由氮氧化物形成步骤制成的电子发射材料，制成电子发射材料粉。球磨或气动喷雾法可用于粉碎。由于粉碎步骤确保电子发射材料有减小了的颗粒尺寸并使颗粒尺寸分布在一个窄的范围内，因此，它有利提高电子发射能力并把误差降低最小。为此，建议采用粉碎步骤，需要最终提供烧结体的地方，工艺应进入随后的压块步骤。

粉碎步骤之后，如果必须，则引入造粒步骤。造粒步骤中，给粉碎了的粉加入有机粘接剂的水溶液，由此形成颗粒。典型的有机粘接剂有：聚乙烯醇(PVA)，聚乙二醇(PEG)，聚环氧乙烷(PEO)。造粒方式无严格限定。例如，射粒机，挤粒机，滚粒机，或研钵和研杵都可以用。

### 成形步骤

成形（压块）步骤是把粉模压成所需电极形状的压块件。

### 烧结步骤

烧结步骤是把成形件烧制成烧结体或电极。与氮氧化物形成步骤相同，为防止已形成的氮氧化物分解，在含氮气气氛中进行烧结步骤。烧

结步骤中，不必把碳放到待烧结的成形件附近。这里用的含氮气氛与上面氮氧化物形成步骤中用的气氛相同，而且，其氧分压也相同。烧结温度应在 800 至 2000℃，在 1100 至 700℃ 更好。烧制温度太低会造成烧结体密度不够，而烧制温度太高会造成成分逸出或与固定件反应。烧制时常通常为半小时至 5 小时。

图 1 所示工艺可以改进，例如，在混合步骤后立即进行压形步骤。烧结步骤也可以用作氮氧化物形成步骤。在该改进后的工艺中，碳粉与原材料粉混合时，成形件中存在有碳粉。成形件中的碳在烧结过程中反应而消耗掉。碳的消耗会影响烧结体的尺寸精度和密度。相反，图 1 所示工艺，由于在压块步骤之前，碳在氮氧化物形成步骤中已消耗掉了，因此，必不担心成形件烧结过程中碳消耗造成的影响。

### 烧结体制造方法 2

图 2 所示方法与图 1 所示方法的差别是，复合氧化物形成步骤在氮氧化物形成步骤之前，氮氧化物形成步骤也用作烧结步骤。当在较高温度热处理含例如上述方法 1 中的  $\text{BaCO}_3$  的高反应材料的起始材料的混合物而直接制成的氮氧化物时，烧制过程中，起始材料能与例如氧化锆固定件的炉子材料反应。起始材料与炉子材料在烧制中，反应有时会造成炉子材料消耗，或使电子发射材料的特性或形状(烧制成形件时)变化。解决该问题的方法是，在氮氧化物形成步骤之前，复合氧化物形成步骤在较低温度下进行热处理，以形成复合氧化物。现在说明图 2 所示方法的工艺步骤。

### 称重步骤

称重步骤与图 1 所示方法的称重步骤相同。

### 混合步骤

混合步骤与图 1 所示方法相同，只是不混入碳。

### 复合氧化物形成步骤

在有氧气氛如空气中烧制原材料粉，形成含如  $\text{M}^{\text{I}}_5\text{M}^{\text{II}}_4\text{O}_{15}$  所示的复合氧化物的中间制品。中间制品中的复合氧化物至少有一种是可以包含在这里用的电子发射材料中。烧制成的中间制品最好主要用一种或多种

复合氧化物构成。烧制温度应在 800 至 1700℃, 在 800 至 1500℃ 更好, 在 900 至 1300℃ 最好。烧制温度太低不会形成  $M^I_5M^{II}_4O_{15}$  所示的复合氧化物。烧制温度太高会使烧制品达到无法粉碎的程度, 会引起复合氧化物熔化或分解。烧制时间可以是半小时到 5 小时。为容易控制, 可用粉状或粉的成形件形式进行烧制。注意, 可在还原气氛中进行复合氧化物形成步骤。甚至在还原气氛中也能烧制形成复合氧化物。但是, 复合氧化物形成步骤中, 通常在空气中烧制, 因为建立还原气氛需要控制气氛, 而且, 最终得到的电子发射材料的性能与烧制气氛无关。

#### 粉碎步骤

粉碎步骤与图 1 所示方法相同。与图 1 所示混合步骤相同, 如果需要, 在粉碎步骤中混入碳。

#### 压块步骤

压块步骤与图 1 所示方法相同

#### 氮氧化物形成步骤

在图 1 所示氮氧化物形成步骤中的条件下烧制成形件, 制成含氮氧化物的电子发射材料的烧结体

#### 烧结体(粉)的制造方法 3

图 3 所示方法与图 2 所示方法相同之处是复合氧化物形成步骤是在氮氧化物形成步骤之前。而在图 2 所示方法中氮氧化物形成步骤也用作烧制步骤。图 3 所示方法与图 2 所示方法的不同之处是进行氮氧化物形成步骤之后进行料块粉碎成粉的第二次粉碎步骤, 之后把粉压块并烧制成烧结体。图 2 所示方法中, 在粉碎步骤中添加碳, 成形件烧制过程中成形件中的碳反应。碳消耗会影响烧结体的尺寸精度和密度。相反, 图 3 所示方法中, 由于压密步骤是在碳已在氮氧化物形成步骤中消耗掉之后进行的, 因此不必担心成形件烧制过程中碳会消耗。现在说明图 3 所示方法的工艺步骤。

#### 称重步骤

称重步骤与图 2 所示方法中的称重步骤相同。

#### 混合步骤

混合步骤与图 2 所示方法中的混合步骤相同。

#### 复合氧化物形成步骤

复合氧化物形成的步骤与图 2 所示方法中的复合氧化物形成步骤相同，制成复合氧化物。

#### 第一次粉碎步骤

粉碎步骤与图 2 所示方法中的粉碎步骤相同。

#### 氮氧化物形成步骤

氮氧化物形成步骤与图 2 所示方法中的氮氧化物形成步骤相同。为易于控制，可按粉状或粉的成形件形式进行烧制。

#### 第二次粉碎步骤

该粉碎步骤与第一次粉碎步骤相同，只是不混入碳，制成电子发射材料粉。

#### 压块步骤

压块步骤与图 2 所示方法中的压块步骤相同。

如图 1 所示烧结步骤中，在充分条件下烧制成形件，以防止氮氧化物分解，制成烧结体。

#### 膜制造方法 1

在需要以膜的形式制备电子发射材料的地方，用所称的厚膜制造方法，在上述条件下进行氮氧化物形成，其余的步骤没有严格规定。例如，分别用图 4 至 7 所示工艺流程的方法。首先，说明图 4 所示方法中的工艺步骤。

#### 称重步骤

称重步骤与图 1 所示方法中的称重步骤相同。

#### 混合步骤

混合步骤与图 1 所示方法中的混合步骤相同。混合物中的平均颗粒大小可按所需的涂层厚度和密度适当地确定。

#### 浆料形成步骤

浆料形成步骤是形成起始材料混合物的浆料。混合步骤中用湿混时，混合步骤最好也用作浆料形成步骤。如以上结合混合步骤所述的，浆料



形成中用的分散介质可以是含水介质也可以是有机溶剂介质。

浆料形成步骤中，如果需要可加粘接剂。粘接剂的类型无严格规定。对有机分散介质可选择各种已知的粘接剂，如乙基纤维素和聚乙烯醇缩丁醛。对含水分散介质可选择例如聚乙烯醇，纤维素，水溶性丙烯酸树脂。

按涂膜形成方法适当确定浆料中的固体物浓度或浆料的粘度。大多数情况下，浆料粘度应在  $0.01$  至  $10^5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

#### 涂膜形成步骤

该步骤中，用上面制成的浆料在基体表面上形成涂膜。基体材料无严格规定，可以是各种金属或陶瓷。

涂膜形成方法无严格规定。根据所需的涂膜厚度可选择各种方法，例如，印刷，刮板和喷涂法。

#### 氮氧化物形成步骤

氮氧化物形成步骤是在含氮气氛中烧制涂膜，制成含钙钛矿氮氧化物的电子发射材料膜。该步骤中的优选条件与图 1 所示方法中氮氧化物形成步骤中的条件相同。

#### 膜制造方法 2

图 5 所示方法与图 4 所示方法的不同之处是，在涂膜形成之前形成钙钛矿氮氧化物。图 4 所示方法中涂膜含碳粉时，烧制过程中涂膜中的碳反应。碳消耗会影响电子发射材料膜的尺寸精度和密度。相反，图 5 所示的方法中，由于涂膜是在涂膜形成步骤之前的氮氧化物形成步骤中碳已消耗掉之后形成的，所以，不必担心碳消耗带来的影响。现在说明各步骤。

#### 称重步骤

称重步骤与图 4 所示方法中的称重步骤相同。

#### 混合步骤

混合步骤与图 4 所示方法中的混合步骤相同。

#### 氮氧化物形成步骤

该实施例中，起始材料和任选的碳的混合物，为易于控制混合物可

以是粉状或粉的压密形，在图 4 所示氮氧化物形成步骤中的相同条件下烧制，制成含有钙钛矿氮氧化物的电子发射材料。

### 粉碎步骤

粉碎步骤是按需要粉碎电子发射材料。球磨或气动喷雾法可用于粉碎。

### 浆料形成步骤

浆料形成步骤与图 4 所示方法中的浆料形成步骤相同，只是用电子发射材料。前面的粉碎步骤用湿磨时，粉碎步骤也可用作浆料形成步骤。

### 涂膜形成步骤

涂膜形成步骤与图 4 所示方法中的涂膜形成方法相同。

### 热处理步骤

热处理步骤中，干燥涂膜，如果已加了粘接剂，要除去粘接剂。热处理可在至少 80℃ 的温度进行，通常的热处理温度是 150 到 2000℃，时间是半小时至 20 小时。涂膜也可以烧结并经热处理而固化。但是，在某些情况下电子发射材料膜不是已固化的烧结体。后面的情况下，最好在不会引起颗粒烧结的条件下进行热处理，例如，在低于 1600℃ 下热处理半小时至 5 小时。

适当选择热处理过程中的气氛，使已形成的钙钛矿氮氧化物不分解。更具体地说，在较低温度下进行热处理时，可以选择含氧气氛，如空气。在较高温度进行热处理时，建议采用由中性气体如氮气或如氩气的惰性气体组成的不含氧气氛。不含氧气氛中的氧分压应规定在上面结合氮氧化物形成步骤所述的范围内。在较高温度热处理时，如在氧氮形成步骤中所述的，在含氮气氛中热处理放在碳附近的涂膜。通常可用至少由部分碳构成的容器或炉子，和/或碳也可放在炉内。含氮气氛的优选条件与前面结合氮氧化物形成步骤所述的含氮气氛的条件相同。

### 膜制造方法 3

图 6 所示方法与图 4 所示方法的不同之处是，复合氧化物形成步骤中。只要形成了用  $M^I_5M^{II}_4O_{15}$  表示的复合氧化物，含复合氧化物的粉就能用作原材料粉。图 4 所示方法中，把起始材料粉形成浆料，浆料加到

基体表面上形成涂膜，经烧制在涂膜中形成氮氧化物。烧制过程中，涂膜会与基体反应，因而损坏了电子发射材料膜的特性。反之，图 6 所示方法中，只要形成的复合氧化物，含复合氧化物的粉构成的涂膜烧结时会使复合氧化物与基体之间反应的类似物减至最少。因此，在要求严格避免与基体反应的地方用图 6 所示方法。现在说明各工艺步骤。

#### 称重步骤

称重步骤与图 4 所示方法中的称重步骤相同。

#### 混合步骤

混合步骤与图 4 所示方法中的混合步骤相同，只是不加碳。

#### 复合氧化物形成步骤

如图 2 所示复合氧化物形成步骤一样，在含氧气氛中，如空气中烧制原材料粉，形成含  $M^I, M^{II}_4O_{15}$  所示的复合氧化物的中间制品。

#### 粉碎步骤

粉碎步骤与图 4 所示方法中的粉碎步骤相同。像图 4 所示混合步骤那样，如果必要，在粉碎步骤中混入碳。

#### 浆料形成步骤

浆料形成步骤与图 4 所示方法中的浆料形成步骤相同，只是用中间制品。

#### 冷膜形成步骤

涂膜形成步骤与图 4 所示方法中的涂膜形成步骤相同。

#### 氮氧化物形成步骤

氮氧化物形成步骤与图 4 所示方法中的氮氧化物形成步骤相同，制成钙钛矿氮氧化物。

#### 膜制备方法 4

图 7 所示方法与图 6 所示方法的差别是，用于形成钙钛矿氮氧化物的氮氧化物形成步骤在涂膜形成步骤之前。图 7 所示方法与图 5 所示方法的不同之处是，复合氧化物形成步骤中形成了复合氧化物后，含复合氧化物的粉用作原材料粉。因此，图 7 所示方法也能排除因碳消耗影响涂膜的尺寸精度和密度的担心。现在说明各步骤。

### 称重步骤

称重步骤与图 6 所示方法中的称重步骤相同。

### 混合步骤

混合步骤与图 6 所示方法中的混合步骤相同。

### 复合氧化物形成步骤

复合氧化物形成步骤与图 6 所示方法中的复合氧化物形成步骤相同，形成复合氧化物。

### 第一粉碎步骤

粉碎步骤与图 6 所示方法中的粉碎步骤相同。

### 氮氧化物形成步骤

氮氧化物形成步骤与图 6 所示方法中的氮氧化物形成步骤相同，制成含氮氧化物的电子发射材料。

### 第二粉碎步骤

粉碎步骤与图 6 所示方法中的粉碎步骤相同，只是不加碳。

### 浆料形成步骤

浆料形成步骤与图 6 所示方法中的浆料形成步骤相同，只是用电子发射材料。

### 涂膜形成步骤

涂膜形成步骤与图 6 所示方法中的涂膜形成步骤相同。

### 热处理步骤

热处理步骤与图 5 所示方法中的热处理步骤相同。

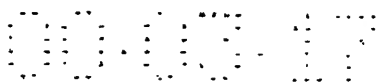
### 电极

以下说明按本发明的使用上述电子发射材料的电极。

本发明可用于要求有电子发射功能的各种电极，例如，放电灯中的电极，阴极射线管电子枪中的电极，等离子显示中的电极，场发射显示中的电极，荧光显示管中的电极，和电子显微镜中的电极。这些应用中的任何一种应用中，本发明电极的优点包括寿命延长和性能改善。

电子发射材料以烧结体、颗粒、粉或粉的涂膜等形式用于各种电极。

用膜的形式使用电子发射材料处，以形成在基体表面上的电子发射



材料膜作为直线件(例如,螺旋灯丝或双螺旋灯丝)或平板作,用于构成电极。构成基体的材料可以是选自各种金属,例如 W、Mo、Ta、Ni、Zr 和 Ti 及含这些金属中的至少一种金属的合金,陶瓷,例如,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlN}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和含这些陶瓷中的至少一种的陶瓷,如  $\text{SiAlON}$ 。此外,把含氮氧化物承载粉或将要经烧制而形成氮氧化物的粉的涂膜与用印刷法或薄板法形成的含导电材料的涂膜叠置,之后,经烧结,可制成多层电极。

以膜的形式使用电子发射材料处,膜原可为 5 至  $1000\mu\text{M}$ 。电子发射材料膜中,电子发射材料的平均颗粒尺寸应为 0.05 至  $20\mu\text{M}$ ,在 0.1 至  $10\mu\text{M}$  更好。为了进一步减小膜内的平均颗粒尺寸,必须用极细的颗粒,但它很难控制。这种极细颗粒易于团聚成中间产物颗粒,而且,颗粒尺寸分布宽,因此,难以形成均匀涂膜。若涂膜中的平均颗粒尺寸太大,电子发射材料颗粒会脱落,很难涂敷,不能进行电子发射。

以下说明本发明的电极范例。

#### 用于放电灯的热阴极

首先说明利用热阴极工作的放电灯电极。

能用作热阴极工作的电极的范例是具有包括一头开口另一头闭合的容器,该容器中装有电子发射材料的结构的电极。图 8 中示出放电灯电极结构的一个范例。放电灯电极包括一头开口而另一头闭合的容器 1 和装在容器 1 中的电子发射材料 2。放电灯中有来自反电极方向并撞击电极的由放电产生的离子如  $\text{Mg}^+$  离子。由于一些离子被容器 1 屏蔽,只有较少量的离子撞击电子发射材料 2。为此,容器 1 防止了因离子撞击而使电子发射材料溅射,并用作给电子发射材料 2 供给电流的导电路径。容器 1 可用高熔点金属或半导体陶瓷构成,但是,应含有按本发明的电子发射材料,主要用按本发明的电子发射材料构成更好。电子发射材料 2 最好用团块、粉、颗粒或多孔的海绵状形式。有范例结构的电极可转换成热阴极工作而无需预热。

从容器开口边看别的露出的电子发射材料表面处的第一成分量应比容器开口边的端面处的第一成分量大。用第一成分量的这种分布可使辉



光放电迅速转变成电弧放电。这就是说，第一成分量的这种分布不是关键。第一范例中容器的成分与电子发射材料的成分不同。第二范例中容器表面与电子发射材料表面之间的碳化物层或氮化物层的成分不同。第三范例中把碳化物或氮化物层构成为在容器表面与电子发射材料表面之间开口不同的多孔膜或网状膜。用第二或第三范例时，容器和电子发射材料可以成分相同。第一至第三范例中可以将两种以上的范例组合使用。

要知道，可用电子探针微量化学分析仪(EPDA)测试从容器开口边看露出的电子发射材料表面处的第一成分量和开口边上容器端面处的第一分量。根据 EPMA 的测量结果，假定任一读数是每种元素的阈值，对比第一分量，读数高于阈值的区域，认为含有该元素。

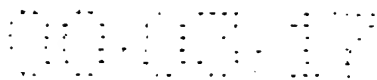
图 9 所示电极，包括其表面上形成有电子发射材料涂膜 12 的导电基体 11。导电基体的形状不限于图示的棒形，可以是圆柱形或平板形。用钨作导电基体，例如，可用上述的厚膜法形成电子发射材料涂膜。导电基体 11 点焊到引线 3 并给焊好一边上的导电基体 11 的端部加绝缘涂膜 5 之后，把电极装入管内。

图 10 所示电极包括其上载有电子发射材料 22 的多孔导电基体 21。导电基体 21 最好是棒形。用多孔钨作导电基体。为使电子发射材料保持在导电基体中的孔内。用上述的厚膜法，用电子发射材料的浆料浸渍导电基体，之后，进行热处理。

图 11 所示电极，包括其表面上载有电子发射材料颗粒 32 的导电基体 31。导电基体 31 最好是棒形。例如，用钨使导电基体 31，为使颗粒载于导电基体 31 的表面上，用上述的厚膜法，用含电子发射材料颗粒的浆料涂敷导电基体，之后，进行热处理。

图 12 所示电极包括圆筒形或矩形筒形的金属管 41，空管内装有粉状，颗粒状或多孔状的电子发射材料 42。例如，用镍构成金属管 41。用粉状，颗粒状或多孔状的电子发射材料填充金属管 41，之后拉伸金属管，并把管子切成预定长短。由此制成该电极。

图 13 所示电极包括叠层，该叠层包括夹在电子发射材料层 52 之间的内电极层 53，其中，叠层的侧表面涂电子发射材料，只是从内电极层 53



伸出的区域,即内电极层 53 要连接到引线 54 的区域不涂电子发射材料。用上述的厚膜法,更具体地说,用刮板法加电子发射材料浆料制成薄板,加例如镍粉的导电粉浆料构成电极薄板,把这两层薄板交替叠置,并烧制成叠层件,由此制成该电极。也可用厚膜法形成覆盖叠层侧表面的电子发射材料。

图 14 所示的电极包括用电子发射材料 62 浸渍过的多孔材料制成的螺旋形导电基体 61。

图 15 所示电极包括螺旋形导电基体 71 和装入基体空腔中的电子发射材料棒 72。

图 16 所示电极包括含电子发射材料并有相对的开口端的中空管 82 和装在管腔内的导电线圈 81。可用电子发射材料烧结体作管子 82。

图 17 所示电极包括一端闭合并含电子发射材料的管形容器 92 和装入管有容器 92 中的棒形导电基体 91。导电基体 91 点焊到引线 3 并在点焊边上的导体基体 91 的端部加了绝缘涂膜 5 之后该电极装入管内

注意,用本发明的电子发射材料制备电极并装入放电灯时,图 9 至 12 和 17 所示电极不需预热。图 13 至 16 所示电极中,引线或钨丝线圈上加预热电流之后,电极上加起始电压,由此电极开始放电。电极上加的加热电流可能不发光。

#### 放电灯用的冷阴极

现有技术中,通常用例如镍的管形件作冷阴极。用例如 BaO 的电子发射材料时,管形件用作电极基体,并给基体的圆周表面加电子发射材料涂膜。即本发明用于冷阴极放电灯的电极时,用加到电极基体表面上的含电子发射材料的涂膜代替常规涂膜。最好用高熔点金属,例如 W, Ti, Zr, Mo 和 Ta 以及 Ni 和含这些金属中的至少一种金属的合金构成电极基体。

图 18 所示的一个范例电极可用作冷阴极工作。电极包括用作电极基体的导电管 7 和在导电管 7 的内表面上形成的电子发射材料涂膜 2A。引线 3A 的一端插入导电管 7 内,另一端连到引线 3B。

#### 电子管用的阴极

以下说明如阴极射线管的电子管用的阴极。

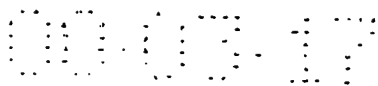


图 19 所示的电子管用的阴极包括导电基体 101, 阴极套 103, 加到导电基体 101 上表面上的电子发射材料涂膜 102, 和放在阴极套 103 中靠近导电基体 101 处的加热器 104。用加热器 104 加热时, 电子发射材料涂膜 102 热发射电子。通常用含少量还原元素如硅或镁的高熔点金属如镍制造导电基体。阴极套通常用镍铬合金制成。

图 20 所示电子管用的另一阴极包括导电基体 111, 阴极套 113, 用浸渍有电子发射材料的多孔金属制成的电子发射材料涂膜 112, 和放在阴极套内靠近导电基体 111 处的加热器 114。用加热器 114 加热时, 电子发射材料涂膜 112 热发射电子。导电基体通常用例如镍的金属制成。阴极套通常用钼(Mo)制成。电子发射材料涂膜 112 中用的多孔金属可以是钨等。

### 热阴极电子枪

以下说明超大规模集成电路(VLSI)和电子显微镜的精微制造中用的电子束曝光系统中用的热阴极型电子枪。

图 21 所示的热阴极型电子枪是具有阴极 122, 文纳尔控制电极 123 和阳极 124 的三电极电子枪。文纳尔控制电极 123 和阳极 124 的中心处形成孔。这些电极 122, 123 和 124 对准, 使整个组件同轴。把直径为 0.1mm 的钨丝弯成发夹形作为阴极 122。按本发明, 钨丝表面上形成电子发射材料涂膜。文纳尔控制电极 123 中心处的孔的直径为 1 至 2mm, 并位于阴极 122 周围。阴极 122 的末端设置成与文纳尔控制电极 123 处于同一平面, 或者, 从文纳尔控制电极 123 稍微缩进一点的位置。阳极 124 中心处的孔允许电子束由此通过。电子枪内阳极上加相对于阴极的正高电压, 文纳尔控制电极加负偏置电压。之后, 建立邻近文纳尔控制电极的电位分布, 以设置有聚焦功能的电子透镜。

### 气体放电板

以下说明气体放电板或等离子显示板(PDP)。PDP 中的发光机理与荧光放电灯的发光机理相同, 图 22 所示气体放电板的一个范例包括基体 131 和由侧壁 135 隔开的透明板 133。基体 131 上形成的阳极 134 与透明板 133 上的阴极 132 相对。基体 131 透明板 133 和侧壁 135 确定其中形成有荧光层 136 并充有放电气体的放电空间。本发明的电子发射材料用在阴极 132



中。

### 电子发射元件

以下说明场发射显示中用的电子发射元件。

典型的电子发射元件包括金属制成的发射基体和其功函数比发射基体的金属的功函数小的导电材料。导电材料覆盖发射基体表面或分散在发射基体中，以构成冷阴极电子源。本发明的电子发射材料用作导电材料。

#### 例 1

按图 1 所示方法，用图 8 所示结构的电极样品包括圆柱形容器 1，容器的一端开口，填充有用以下工艺制成的半导体陶瓷颗粒的另一端是闭合的。

首先，选择 Ba 作为第一成分，Ta 和 Zr 选作第二成分。供给  $\text{BaCO}_3$ ， $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{ZrO}_2$  作为这些元素的起始材料。

称重起始材料，以提供表 1 所示的 Ba、Ta 和 Zr 的克分子比(摩尔比)，在球磨机内对这些材料球磨 20 小时。

干燥起始材料的混合物。按 5 质量%的量把平均颗粒大小为  $50\mu\text{M}$  的碳加入混合物中。制成的混合物干磨，之后，在 10MPa 的压力下模压。把成形件放在有开口顶的碳容器中进行氮氧化物形成处理。碳盖封盖在容器上，容器与盖之间留有缝隙。在氮气流中，成形件在  $1300^\circ\text{C}$  熔制 2 小时。氮气导通入炉子，按垂直于气流方向的横截面中每单位面积的流速为 0.01 /ms 的速度把氮气流引入靠近成形件的空间。烧制气氛的氧分压为 20 Pa。

烧过的成形件或电子发射材料在球磨机中湿粉碎 20 小时。干燥后，给材料中加入聚乙烯醇的水溶液，形成浆料。用研钵和研杵给浆料造粒。

在 200MPa 压力下压块颗粒，制成一端开口而另一端闭合(密度为  $3.69\text{g/cm}^3$ ) 的圆柱形成形件。成形件用颗粒填充并放入装有碳加热器和用碳绝缘体衬里的电炉内。在氮气流中成形件在  $1600^\circ\text{C}$  烧 2 小时，制成表 1 所示电极样品。烧制步骤中的氮气流速和氧分压与氮氧化物形成处理中的氮气流速和氧分压相同。电极样品的外径为 2.3mm，内径为

1.7mm(颗粒容纳空间的直径), 长为 1.7mm. 容器密度为  $8.2 \text{ g/cm}^3$ , 它比由晶体结构确定的理论密度大 90%. 这些样品的金属元素的成分比与起始材料的成分比基本相同. 表 1 还列出了各个样品的 X/Y. 注意, 用荧光 x-射线分析确定金属元素的成分比.

按与本发明有相同代理人的 JP-A-9-129177 公开的方法, 用以下方法制成对比电极样品. 首先, 在 100MPa 的压力下模压上述起始材料的混合物, 并在空气中在  $1100^\circ\text{C}$  烧 2 小时. 烧成体同样进行湿磨, 干燥和造粒. 把颗粒模压成成形件. 填充有颗粒的成形件完全埋入碳粉中并在氮气流中在  $1600^\circ\text{C}$  烧 2 小时. 氮气流通过炉子按垂直于气流方向的横截面上每单位面积为  $0.00005 \text{ m/s}$  的流速进入靠近成形件的空间. 烧制气氛中的氧分压是 20Pa.

用 x-射线衍射仪检测这些电极样品. 这些已经过氮氧化物形成步骤的样品, 即经混入碳粉和在氮气流中烧制获得的电极样品, 如图 23 所示, 主要成分是钙钛矿氮氧化物( $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_2\text{N}$  型晶体)和第二成分的碳化物. 注意, 图 23 是表 1 中样品 4 的 x 射线衍射图. 从图 23 中发现, 样品除碳化物之外是钙钛矿氮氧化物单相. 相反, 对比例中, 断定没有钙钛矿氮氧化物形成, 只形成有主要由  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{II}}_4\text{O}_{15}$  型晶体构成的氧化物和碳化物(Tac).

每个电极样品装入有总长为 100mm 和外径为 5mm 的管子的放电灯中. 其它参数包括填充气体 Ar, 填充气压 9.3kPa, 填充物 Hg, 驱动源频率 30kHz, 灯电流 30mA. 进行连续燃烧试验, 试验中的工作温度是  $1100^\circ\text{C}$ . 每个电极样品在  $900^\circ\text{C}$  至  $1400^\circ\text{C}$  的温度范围内表现出稳定的热阴极工作.

表 1 还列出了其中装有各电极样品的放电灯的亮度保持率. 亮度保持率是连续燃烧 3000 小时后的亮度对初始亮度(100%), 即连续燃烧 100 小时后的亮度的百分率. 用亮度计测试朝管子的长度中心离电极末端 5mm 处的管子表面亮度来确定放电灯亮度.

表 1

样品号	克分子 比(摩尔 比)			X/Y	产品	亮度保持率(%)
	Ba	Ta	Zr			
1*	0.8	0.9	0.1	0.8	氧化物	77
2	0.8	0.9	0.1	0.8	氮氧化物	94
3*	1.0	0.9	0.1	1.0	氧化物	78
4	1.0	0.9	0.1	1.0	氮氧化物	96
5*	1.2	0.9	0.1	1.2	氧化物	75
6	1.2	0.9	0.1	1.2	氮氧化物	91

\*: 对比样品。

如表 1 所示, 含钙钛矿氮氧化物的发明样品的亮度保持率高于由氧化物构成的对比样品的亮度保持率。用对比比例样品的放电灯中, 看到管壁发黑, 它表明电子发射材料蒸发和因溅射而消耗电子发射材料。

## 例 2

按例 1 的方法制成电极样品, 只是用  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  作起始材料并混合, Ba 和 Ta 的摩尔比列于表 2 中。用 x 射线衍射仪测试这些电极样品。发现主要成分是  $\text{MM}^{\text{II}}\text{O}_2\text{N}$  型晶体和第二成分的碳化物, 证明, 除碳化物之外每个样品是钙钛矿氮氧化物的单相。

像例 1 一样, 电极样品装入放电灯中。像例 1 一样进行连续燃烧试验, 结果列于表 2 中

表 2

样品号	克分子 比(摩尔比)		X/Y	高度保持率(%)
	Ba	Ta		
7	0.8	1.0	0.8	90
8	1.0	1.0	1.0	95
9	1.2	1.0	1.2	93
10	1.5	1.0	1.5	91

从表 2 看出, 当  $X/Y$  在 0.8 至 1.5 之间时, 能得到高亮度保持率。

### 例 3

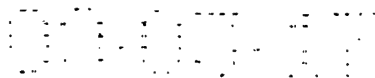
按例 1 的方法制成电极样品, 只是按表 3 所示组合第一和第二成分。用  $x$ -射线衍射仪检测这些电极样品。发现主要成分是  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体和第二成分的碳化物。表明每个样品除有碳化物外只钙钛矿氮氧化物单相。

[0144]

像例 1 一样, 这些电极样品装入放电灯中。像例 1 一样进行连续燃烧试验, 结果列于表 3 中。表 3 中还列出 4 号和 8 号样品以进行对比。

表 3

样品号	克分子比(摩尔比)								亮度保持率	
	Ba	Sr	Ca	Ta	Zr	Nb	Ti	Hf	$X/Y$	(%)
8	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	95
11	-	1.0	-	1.0	-	-	-	-	1.0	92
12	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	90
13	0.5	0.5	-	1.0	-	-	-	-	1.0	94
14	0.5	-	0.5	1.0	-	-	-	-	1.0	94
15	-	0.5	0.5	1.0	-	-	-	-	1.0	93
16	0.4	0.3	0.3	1.0	-	-	-	-	1.0	92
4	1.0	-	-	0.9	0.1	-	-	-	1.0	96
17	1.0	-	-	0.7	0.3	-	-	-	1.0	95
18	1.0	-	-	0.5	0.5	-	-	-	1.0	93
19	1.0	-	-	0.3	0.7	-	-	-	1.0	93
20	1.0	-	-	0.1	0.9	-	-	-	1.0	91
21	1.0	-	-	0.5	-	0.5	-	-	1.0	94
22	1.0	-	-	0.5	-	-	0.5	-	1.0	93
23	1.0	-	-	0.5	-	-	-	0.5	1.0	92
24	1.0	-	-	-	0.5	0.5	-	-	1.0	90
25	1.0	-	-	-	0.5	-	0.5	-	1.0	88
26	1.0	-	-	-	0.5	-	-	0.5	1.0	87
27	1.0	-	-	-	-	0.5	0.5	-	1.0	86
28	1.0	-	-	-	-	0.5	-	0.5	1.0	87
29	1.0	-	-	-	-	-	0.5	0.5	1.0	87
30	1.0	-	-	0.4	0.3	0.3	-	-	1.0	90
31	1.0	-	-	0.4	0.3	-	0.3	-	1.0	89
32	1.0	-	-	0.4	0.3	-	-	0.3	1.0	88
33	1.0	-	-	0.4	-	0.3	0.3	-	1.0	90
34	1.0	-	-	0.4	-	0.3	-	0.3	1.0	87
35	1.0	-	-	0.4	-	-	0.3	0.3	1.0	88
36	1.0	-	-	-	0.4	0.3	0.3	-	1.0	86
37	1.0	-	-	-	0.4	0.3	-	0.3	1.0	87
38	1.0	-	-	-	0.4	-	0.3	0.3	1.0	88
39	1.0	-	-	-	-	0.4	0.3	0.3	1.0	89
40	1.0	-	-	-	0.3	0.3	0.2	0.2	1.0	88



从表 3 看出, 除 Ba 和 Ta 组合外, 它与 Zr 组合也能得到令人满意的亮度保持率。

从表 3 看到, 只用 Ta 作第二成分的 8 号样品的亮度保持率是 95%; Ta 占第二成分量的 90 原子%的 No.4 样品的亮度保持率是 96%。按例 1 的方法测试这些样品, 只是连续燃烧时间是 6000 小时, No.8 样品的亮度保持率是 70%, No.4 样品的亮度保持率是 90%。发现减小 Ta 含量能延长寿命。

#### 例 4

制出如表 1 中 No.4 样品的电极样品, 只是把元素 M 的氧化物与起始材料混合, 如表 4 所示。用 X-射线衍射仪检测这些电极样品, 发现主要成分是  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体和第二成分的碳化物, 这证明形成了钙钛矿氮氧化物。

像例 1 一样, 这些电极装入放电灯内。像例 1 一样进行连续燃烧测试, 结果列于表 4 中。为进行对比, No.4 样品也列于表 4 中。

000317

表 4

样品号	克分子比(摩尔比)				亮度保持率	
	Ba	Ta	Zr	X/Y	质量%	(%)
4	1.0	0.9	0.1	1.0	-	96
41	1.0	0.9	0.1	1.0	Y:3.0	95
42	1.0	0.9	0.1	1.0	Y:5.0	93
43	1.0	0.9	0.1	1.0	Y:10.0	94
44	1.0	0.9	0.1	1.0	Y:15.0*	80
45	1.0	0.9	0.1	1.0	Mg:5.0	91
46	1.0	0.9	0.1	1.0	Sc:5.0	96
47	1.0	0.9	0.1	1.0	La:5.0	95
48	1.0	0.9	0.1	1.0	V:5.0	93
49	1.0	0.9	0.1	1.0	Cr:5.0	94
50	1.0	0.9	0.1	1.0	Mo:5.0	90
51	1.0	0.9	0.1	1.0	W:5.0	92
52	1.0	0.9	0.1	1.0	Fe:5.0	88
53	1.0	0.9	0.1	1.0	Ni:5.0	90
54	1.0	0.9	0.1	1.0	Al:5.0	92

\*: 在优选范围之外

从表 4 发现, 即使包含元素 M 的化合物也能获得令人满意的亮度保持率。注意, 只有当 M 化合物的含量超过 10 质量%时才能看到亮度保持率降低。

例 5

制成如表 1 中 No.4 样品的电极样品, 只是混合步骤中加入起始材料的 1 质量%重的碳粉, 和氮氧化物形成步骤中的烧制时间是 5 小时。图 24 示出该样品的 x-射线衍射图。如图 24 所示, 样品中除含钙钛矿氮氧化

物 ( $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体) 之外, 还含复合氧化物 ( $M^I_5 M^{II}_4 O_{15}$  型晶体)。发现最大成分  $M^I_5 M^{II}_4 O_{15}$  型晶体少于  $M^I M^{II} O_2 N$  型晶体的 50%。该电极装入放电灯内。进行连续燃烧测试, 发现亮度保持率高达 85%。

例 1 至 5 中, 所有发明样品在室温下的电阻率在  $10^{-6}$  至  $10^3 \Omega \text{ m}$  范围内。

已说明了电子发射性能改善了、高温下蒸发被抑制和离子溅射造成的消耗降到最小的电子发射材料。使用电子发射材料的电极有优良性能和长寿命。

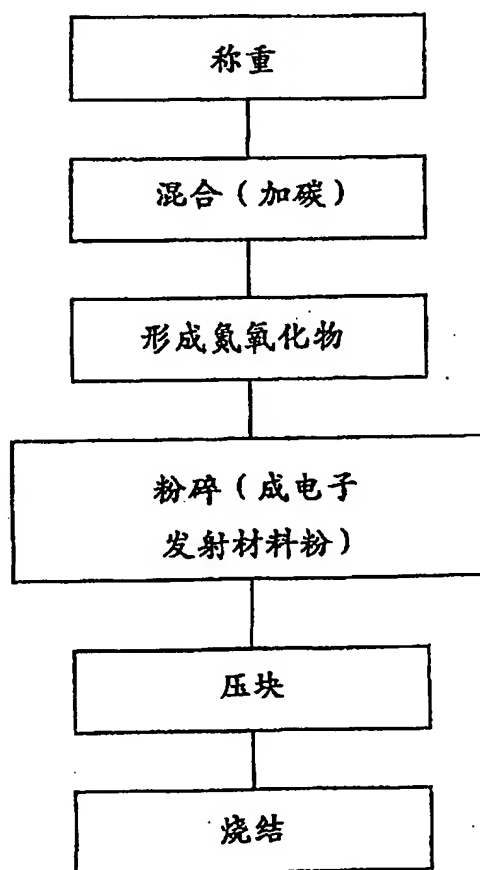
日本专利申请 No.11-076942 和 No.11-34695 在此引作参考。

尽管说明了一些优选实施例，但是按以上指数还会做出许多改型和变化。但是，应知道以上述说明以外的其它方式实践发明不脱离本发明要求保护的范围。

# 说明书附图

图1

粉和烧结体的制造方法 1

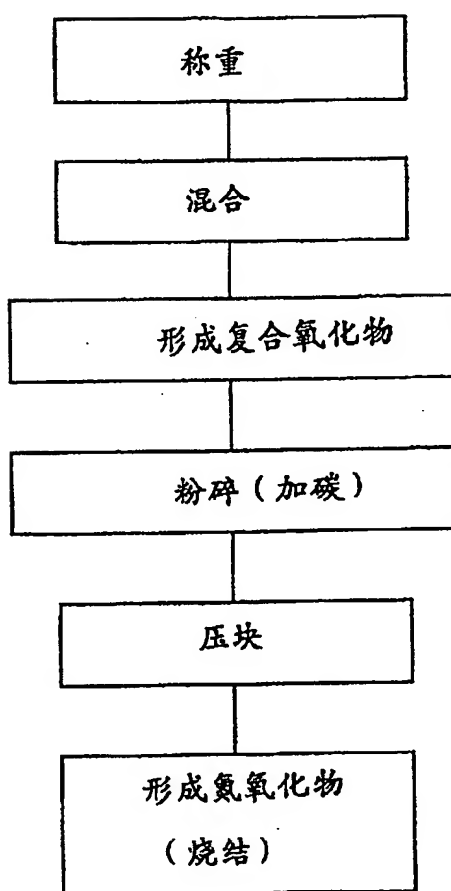




000017

图2

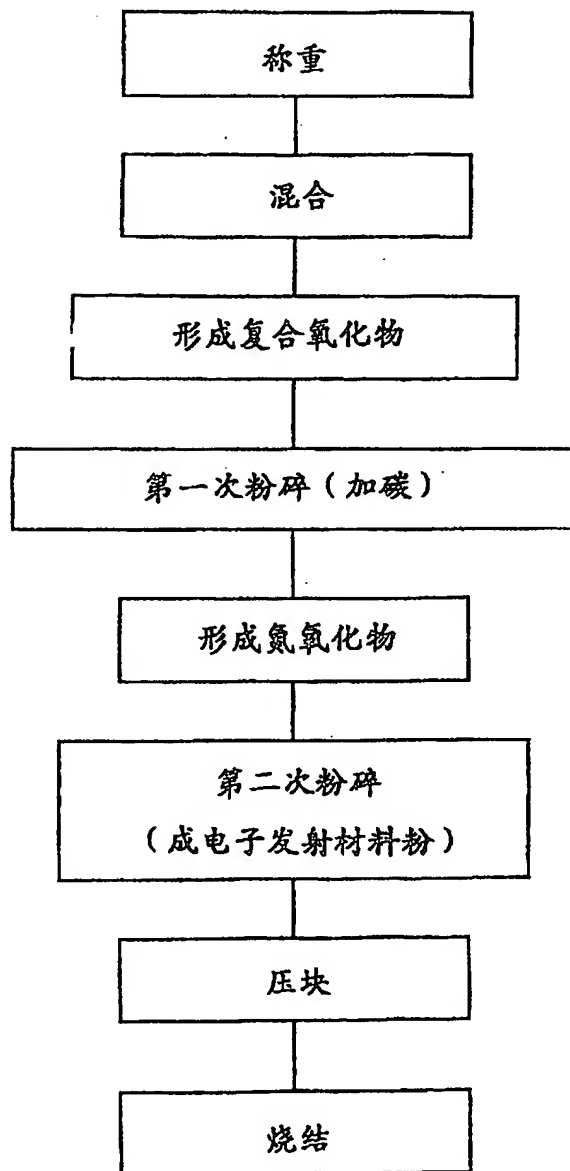
烧结体制造方法 2



0003-17

图3

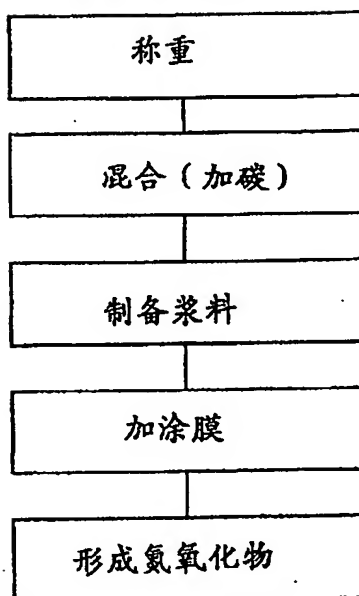
粉和烧结体的制造方法3



0000-17

图4

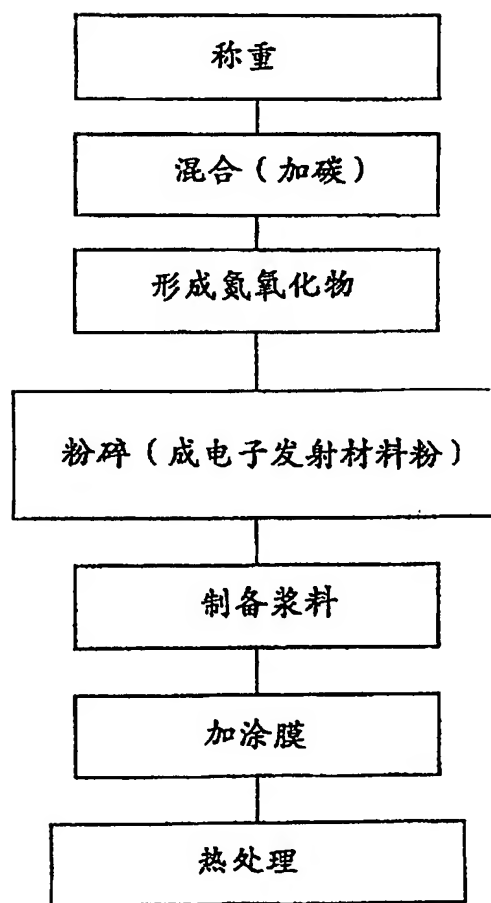
膜制造方法 1



001517

图5

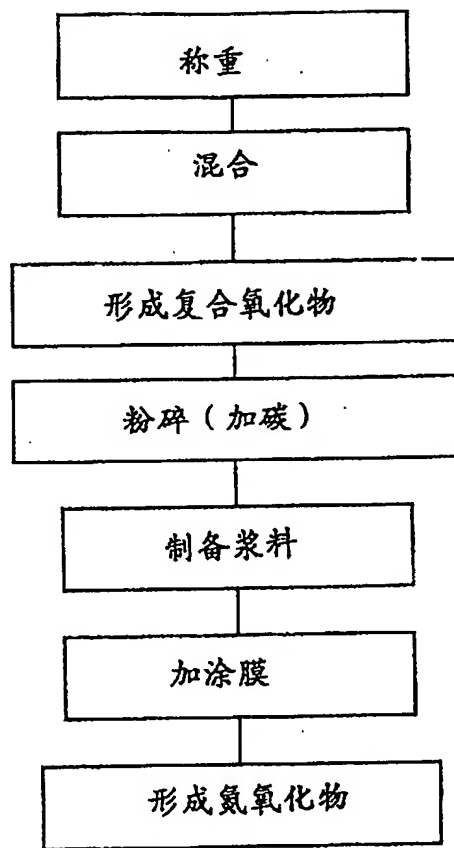
膜制造方法 2



2002-12-17

图6

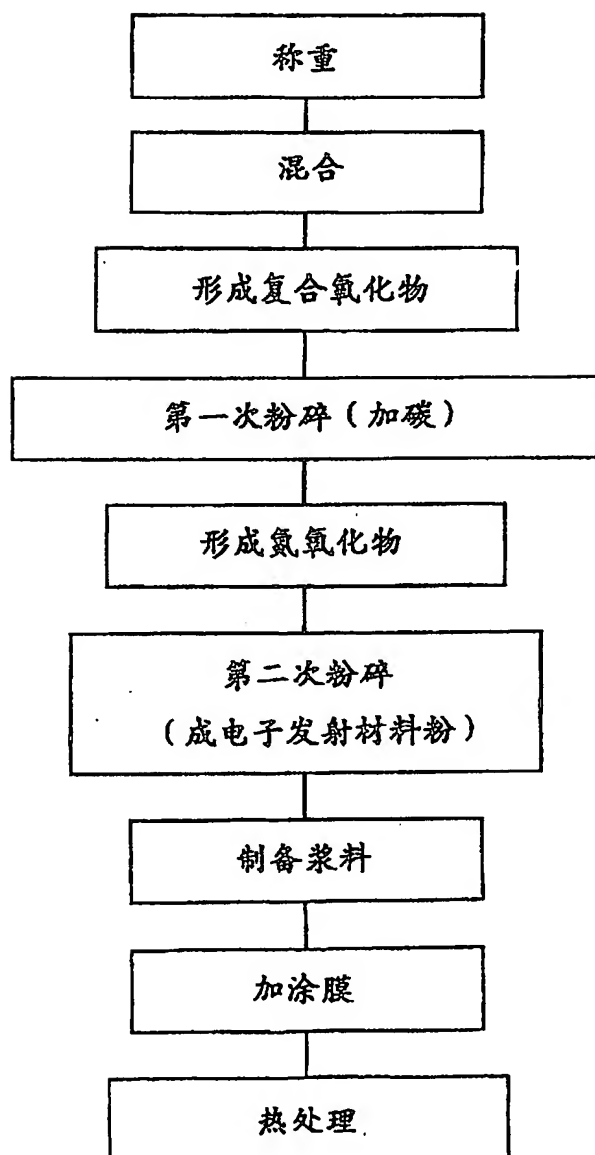
膜制造方法 3



001317

图7

膜制造方法 4



000017

图8

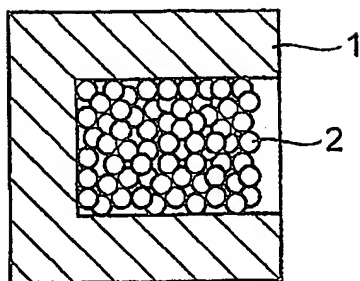


图9

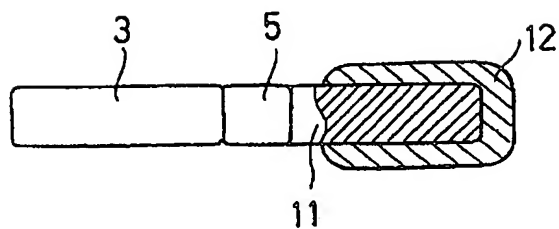


图10

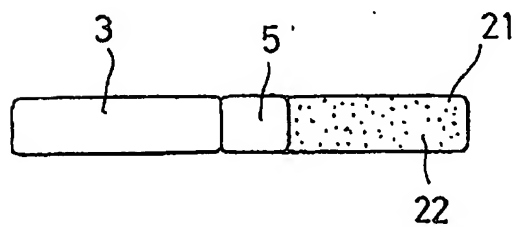
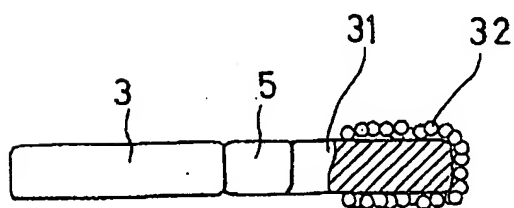


图11



000017

图12

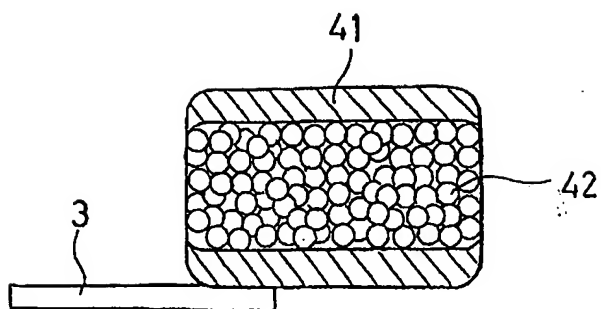


图13

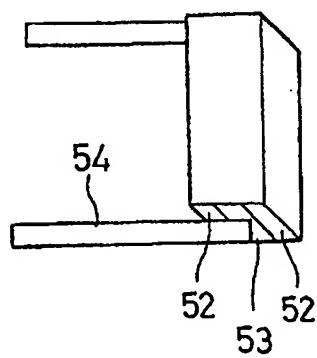


图14

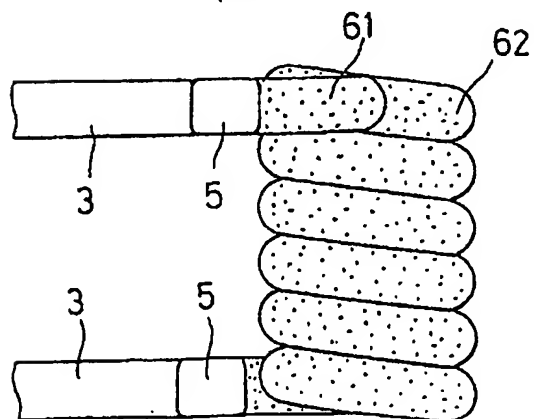




图15

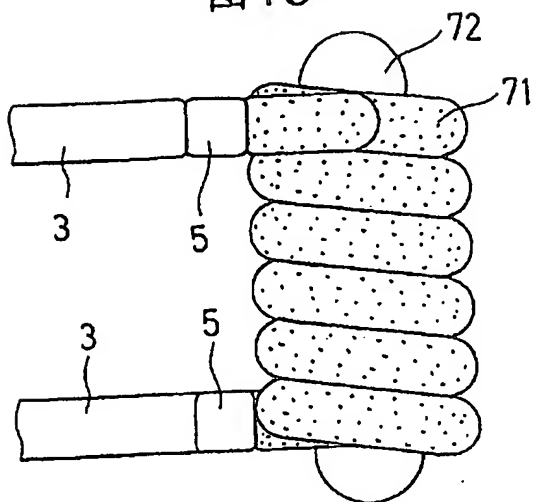
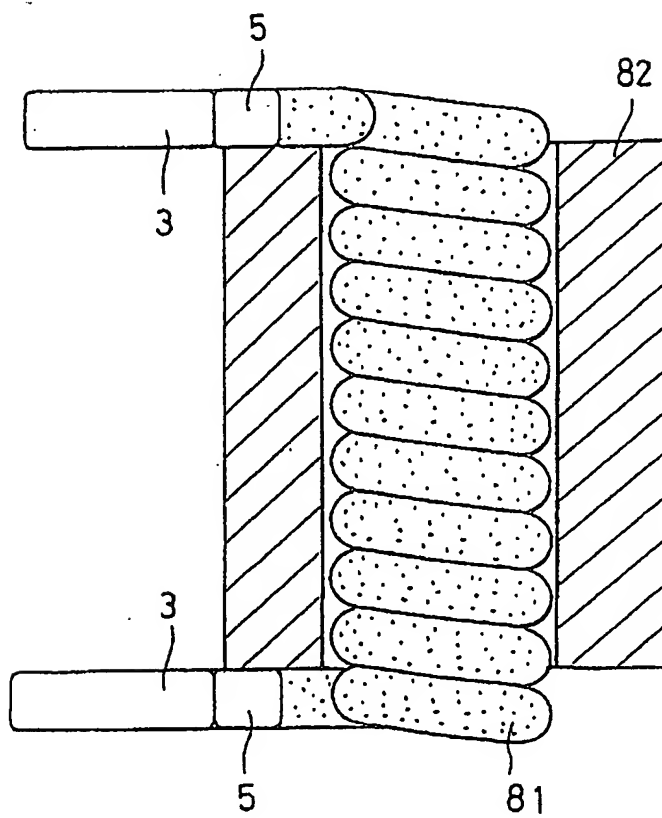


图16



000000

图17

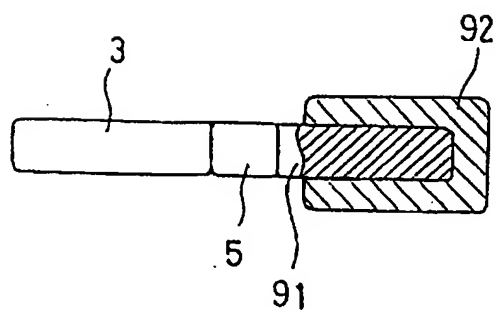


图18

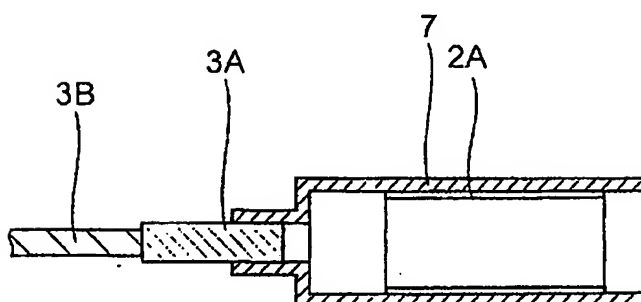
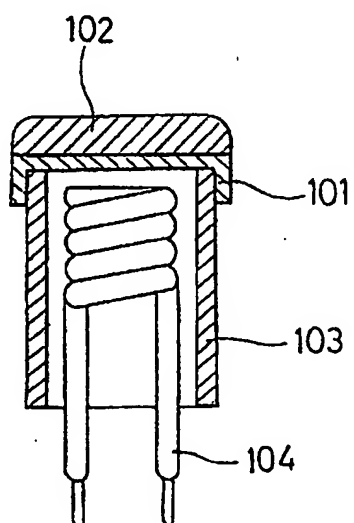


图19



00-00-00

图20

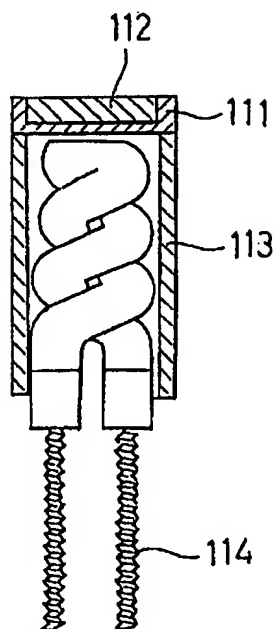
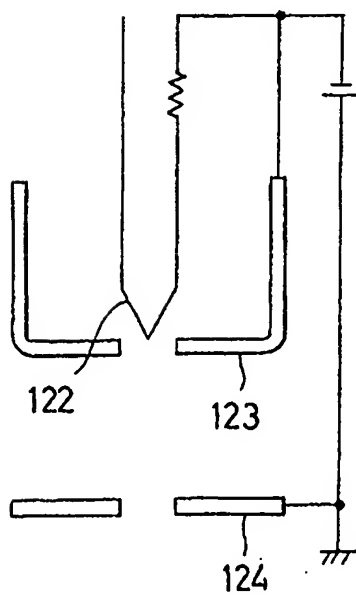
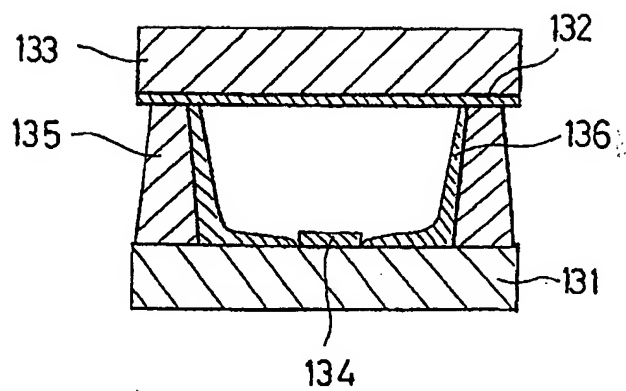


图21



000000

图22



000000

图23

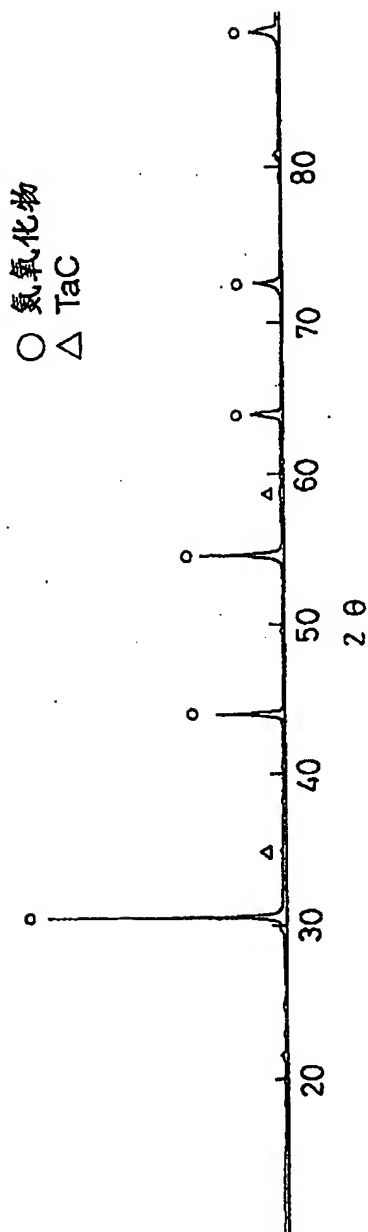


图24

